






Cementing composition for cementing regions of oil wells comprises a hydraulic binder and reinforcing particles constituted by a low compressibility flexible material

Patent number: FR2787441
Publication date: 2000-06-23
Inventor: THIERCELIN MARC; LE ROY DELAGE SYLVAIN;
DARGAUD BERNARD
Applicant: SCHLUMBERGER CIE DOWELL (FR)
Classification:
- international: **C04B16/04; C04B28/02; C09K8/46; C04B16/00;**
C04B28/00; C09K8/42; (IPC1-7): C04B20/00;
E21B33/13; E21B33/134; C04B7/00; C04B20/00
- european: C04B16/04; C04B28/02; C09K8/46
Application number: FR19980016104 19981221
Priority number(s): FR19980016104 19981221

Also published as:

 WO0037387 (A1)
 EP1152996 (A1)
 US6645288 (B1)
 EP1152996 (A0)
 CA2353726 (A1)

more >>

Report a data error here

Abstract of FR2787441

A cementing composition comprises a hydraulic binder and reinforcing particles constituted by a flexible material which is of low compressibility and has an average grain size of 500 μ m. An Independent claim is also included for the application of cementing compositions to cementing zones subjected to extreme dynamic stresses such as perforation zones and junctions in a multi-branch lateral well.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication : **2 787 441**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)
(21) N° d'enregistrement national : **98 16104**

(51) Int Cl⁷ : C 04 B 20/00, E 21 B 33/13, 33/134 // (C 04 B 20/00,
7:00)

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 21.12.98.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la
demande : 23.06.00 Bulletin 00/25.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

(71) Demandeur(s) : COMPAGNIE DES SERVICES
DOWELL SCHLUMBERGER SA Société anonyme —
FR.

(72) Inventeur(s) : THIERCELIN MARC, LE ROY
DELAGE SYLVAIN et DARGAUD BERNARD.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : ETUDES ET PRODUCTIONS
SCHLUMBERGER.

(54) COMPOSITIONS DE CIMENTATION ET APPLICATION DE CES COMPOSITIONS POUR LA CIMENTATION DES
PUITS PETROLIERS OU ANALOGUES.

(57) La présente invention a pour objet des compositions
de cimentation pour puits pétrolier ou analogues comportant
un liant hydraulique et des particules de renforcement consti-
tué par un matériau flexible, peu compressible et dont la
granulométrie moyenne est inférieure à 500µm.

Les compositions selon l'invention sont plus particulière-
ment avantageuses pour la cimentation de zones soumises
à des contraintes dynamiques extrêmes comme les zones
de perforation et les jonctions des branches d'un puits mul-
tilatéral. Elles sont également très bien adaptées à la cons-
titution de bouchons.

FR 2 787 441 - A1



Compositions de cimentation et application de ces compositions pour la cimentation des puits pétroliers ou analogues

La présente invention est relative aux techniques de forage de puits pétroliers, à gaz, à eau, géothermiques ou analogues. Plus précisément, l'invention concerne des compositions de
5 cimentation tout particulièrement adaptées à la cimentation de zones soumises à des contraintes dynamiques extrêmes.

De façon générale, un puits dont la profondeur dépasse quelques centaines de mètres est cuvelé et l'annulaire entre la formation souterraine et le cuvelage ou casing est cimenté sur tout ou partie de sa hauteur. La cimentation a pour fonction essentielle de supprimer les échanges de
10 fluides entre les différentes couches de formation traversées par le forage et de contrôler les entrées de fluide dans le puits, notamment en limitant les entrées d'eau. Au niveau des zones productrices, le cuvelage - ainsi que le ciment et la formation sur une profondeur de plusieurs centimètres sont perforés.

Le ciment placé dans l'annulaire d'un puits de pétrole est soumis à de nombreuses contraintes
15 tout au long de la vie du puits. La pression à l'intérieur du cuvelage peut augmenter ou décroître parce que le fluide qui le remplit change ou parce qu'une pression supplémentaire est appliquée dans le puits, comme lors du remplacement du fluide de forage par un fluide de complétion ou d'une opération de stimulation. Une modification de température crée aussi une contrainte sur le ciment au moins dans la période transitoire qui précède l'équilibre des températures entre acier
20 et ciment. Dans la plupart des cas ci-dessus le processus de contrainte est suffisamment lent pour être traité en processus statique.

Toutefois il existe d'autres mises sous contraintes du ciment qui sont de type dynamiques soit parce qu'elles se produisent pendant un temps très court ou parce qu'elles sont soit périodiques, soit répétitives. Les perforations introduisent une surpression de plusieurs centaines de bars à
25 l'intérieur du puits qui se dissipe sous forme d'une onde de choc. De plus, les perforations créent un choc là où le projectile pénètre le ciment et ce choc soumet la zone entourant le trou, sur plusieurs mètres de long, à des efforts importants.

Un autre processus, maintenant très commun dans les opérations pétrolières, créateur de contraintes dynamiques pour le ciment, est l'ouverture d'une fenêtre dans un cuvelage déjà
30 cimenté pour la création d'un puits multilatéral. Le fraisage de l'acier sur une hauteur de

quelques mètres suivi du forage du trou latéral soumet le ciment à des chocs et à des vibrations qui l'endommagent le plus souvent de façon irréremédiables.

La présente invention a pour but de nouvelles formulations notamment dans la cimentation des régions de puits pétroliers ou analogues soumises à des contraintes dynamiques extrêmes.

- 5 Dans un article présenté à la conférence technique annuelle et exposition 1997 de la SPE (Society of Petroleum Engineers), Marc Thiercelin et al. (SPE 38598, 5-8 Octobre 1997) - et la demande de brevet FR 97 11821 du 23 septembre 1997, ont montré que le risque de rupture d'une gaine de ciment dépend notamment des propriétés thermoélastiques du cuvelage, du ciment et de la formation qui entoure le puits. Une analyse détaillée des mécanismes conduisant
- 10 à la rupture de la gaine de ciment a mis en évidence que le risque de rupture d'une gaine de ciment par suite d'une augmentation de la pression et ou de la température dans le puits est directement lié à la valeur de la résistance à la traction R_T du ciment et est atténué lorsque le rapport entre la valeur de la résistance à la traction R_T du ciment et la valeur de son module de Young E est augmenté.
- 15 On sait que le module de Young caractérise la flexibilité d'un matériau. Pour augmenter ce rapport R_T / E , on a avantage à sélectionner des matériaux dont le module de Young est petit, autrement dit des matériaux très flexibles.

- Un moyen connu pour augmenter la flexibilité d'un ciment durci est de diminuer la masse volumique du coulis en l'étendant avec de l'eau. Toutefois, ceci conduit à une dégradation de la
- 20 stabilité du coulis avec notamment un phénomène de séparation des phases liquides et solides. Ces phénomènes peuvent être certes contrôlés en partie par l'ajout de matériaux comme par exemple un silicate de sodium, mais le ciment durci présente néanmoins une perméabilité très grande qui ne lui permet pas de remplir sa fonction première d'isolation des zones pour empêcher les migrations de fluides, ou du moins, de garantir la pérennité de cette isolation. Par
- 25 ailleurs, les ciments allégés ont une moindre résistance mécanique, notamment une moindre résistance aux chocs ce qui constitue à l'évidence un handicap pour des ciments destinés à des zones soumises à des contraintes mécaniques extrêmes comme notamment les zones de perforation.

- Dans le domaine du bâtiment, il est connu que l'inclusion de particules de caoutchouc dans le
- 30 béton procure une meilleure résilience, durabilité et élasticité [voir par exemple A. B. Sinouci,

Rubber-Tire Particles as Concrete Aggregate, Journal of Materials in Civil Engineering, 5, 4, 478-497 (1993)]. Les bétons incluant dans leur formulation des particules de caoutchouc trouvent des applications par exemple dans les constructions d'autoroute pour absorber les chocs, dans les murs antibruit comme isolant sonore mais également dans la construction des
5 immeubles pour absorber les ondes sismiques lors des tremblements de terre. Pour ces applications, on cherche donc essentiellement à améliorer les propriétés mécaniques.

Dans le domaine des ciments pétroliers, il est également connu [Well cementing 1990, E. B Nelson, Schlumberger Educational Services] que l'ajout de particules de caoutchouc broyé (dans une granulométrie dans la gamme 4-20 mesh) permet d'améliorer la résistance à l'impact et la
10 résistance à la flexion. Cette amélioration des propriétés mécaniques est également signalée dans les publications de brevets SU-1384724 et SU-1323699. Plus récemment, il a été proposé dans US-A-5,779,787 d'utiliser des particules dérivées du recyclage des pneus automobiles, dans une granulométrie choisie dans la gamme 10/20 ou 20/30 mesh, pour améliorer les propriétés mécaniques des ciments durcis, notamment leur élasticité et leur ductilité.

15 La présente invention a pour objet des ciments pétroliers renforcés par des particules flexibles, peu compressibles, de faible masse volumique et dont la taille moyenne n'excède pas 500 μ m.

Par particules flexibles, on entend des particules dont le module de Young du matériau les constituant est inférieur à 5000 MPa et de préférence inférieur à 3000 MPa, de préférence encore inférieur à 2000 MPa. L'élasticité des matériaux choisis pour ces particules flexibles est donc au
20 minimum 4 fois supérieur à celle du ciment et plus de 13 fois celle de la silice couramment employée comme additif aux ciments pétroliers.

Les particules flexibles ajoutées aux compositions de cimentations selon l'invention sont également remarquables par leur faible compressibilité et se caractérisent par un coefficient de Poisson supérieur à 0,3.

25 Pour alléger le coulis, il importe également que les particules flexibles aient une masse volumique inférieure à 1,5 g/cm³, de préférence inférieure à 1,2 g/cm³ et de préférence encore inférieure à 1 g/cm³. Il est préférable que cette faible masse volumique soit obtenue par le choix intrinsèque des matériaux constitutifs et non par une porosité élevée ou des particules creuses. On préfère également les matériaux peu poreux.

Par ailleurs, les particules doivent être insolubles dans un milieu aqueux éventuellement salin et capables de résister en milieu basique chaud sachant qu'un coulis de cimentation est généralement à un pH voisin de 13 et que la température dans un puits est couramment supérieure à 100°C.

- 5 S'agissant de la taille des particules, on choisira de préférence des particules essentiellement isotropiques. Dans certains cas, il est possible de synthétiser directement des particules sphériques ou quasi sphériques mais le plus souvent, les particules seront obtenues par broyage, notamment cryo-broyage. La taille moyenne des particules est généralement comprise entre 80µm et 500µm, de préférence entre 100 et 400µm. Les particules trop fines, ou au contraire
10 trop grosses, sont difficiles à incorporer au mélange ou conduisent à des coulis pâteux impropres à une utilisation dans un puits pétrolier.

Parmi les matériaux qui satisfont aux différents critères énumérés plus haut, citons notamment des thermoplastiques (polyamide, polypropylène, polyéthylène,...) ou autres polymères tels que du styrène divinylbenzène ou des styrène butadiène (SBR). Les produits recyclés ne sont
15 généralement pas préférés en raison de la variabilité des sources d'approvisionnement et des propriétés physico-chimiques.

Outre les particules flexibles selon l'invention, les compositions de cimentation selon l'invention comportent un liant hydraulique, en général à base de ciment Portland et de l'eau. En fonction des spécifications propres aux conditions d'utilisation, les compositions de cimentation peuvent
20 être également optimisées par l'ajout d'additifs communs à la plupart des composition de cimentation tels que par exemple des agents de suspension, dispersants, des agents anti-mousse, des agents d'expansion (par exemple de l'oxyde de magnésium), des particules fines, des agents de contrôle du filtrat, des agents de contrôle de la migration des gaz, des agents retardateurs ou accélérateurs de prise. Ainsi, les systèmes sont soit de type bimodal, la fraction solide du coulis
25 étant constituée du mélange de ciment et de particules flexibles ou peuvent comporter 3 (trimodal) ou plus types de constituants solides, le mélange solide comportant outre le ciment et les particules flexibles, des particules fines de tailles microniques et éventuellement des particules de taille submicronique.

Le volume de particules flexibles représente entre 5 et 40% du volume total du coulis de
30 cimentation, de préférence entre 10 et 35% et de préférence encore, entre 15 et 30% du volume total du coulis.

Les formulations selon l'invention sont de préférence à base de ciments Portland conformes aux classes A, B, C, G et H telles que définies par la section 10 des standards de l'American Petroleum Institute (API). Sont plus particulièrement préférés les ciments Portland de classe G et H mais d'autres ciments connus de cet art pourront également être utilisés avec profit. Citons
5 notamment pour les applications à basse température des ciments alumineux et des mélanges Portland/plâtre (puits en eau profonde par exemple) ou des mélanges ciment/silice (pour les puits dont la température excède 120 °C par exemple).

L'eau utilisée pour constituer le coulis est de préférence une eau peu minéralisée comme de l'eau du robinet. D'autres eaux, comme par exemple de l'eau de mer, peuvent éventuellement
10 être utilisées mais ceci n'est généralement pas préféré.

Ces particules de faible masse volumique par rapport au ciment permettent d'alléger la masse volumique du laitier tout en permettant d'obtenir une perméabilité faible et une meilleure résistance aux impacts. Elle apportent également une flexibilité au système, puisque l'ajout de particules flexibles donnent des ciment avec un module de Young plus faible.

15 Les compositions comportant des particules flexibles selon l'invention ont des propriétés mécaniques remarquables qui les rendent tout particulièrement adaptées à des cimentations dans des régions de puits pétrolier soumises à des contraintes extrêmes, comme les zones de perforations, les jonctions de branches d'un puits latéral ou la formation de bouchons.

20 La présente invention est illustrée par les exemples qui suivent.

Exemple 1 : Formulations de coulis de ciment avec les particules de Styrène divinylbenzène

Dans cet exemple, on a testé des particules de styrène divinylbenzène (STDVB) d'une granulométrie comprise entre 45-100 mesh (355-150 µm).

25 Les coulis de ciment sont composés de ciment Portland Dyckerhoff North classe G, de particules de styrène divinylbenzène, d'eau, d'un dispersant et d'un retardateur. Les formulations et les propriétés du coulis de ciment sont données dans les tableaux 1 à 3, elles sont toutes optimisées à une même température (76,7°C -170 °F), deux masses volumiques ρ de coulis de ciment ont été sélectionnées (1,677 g/cm³ -14 ppg et 1,431 g/cm³-12 ppg). Le dispersant utilisé est un polynaphtalène sulfonate, le retardateur est un lignosulfonate.

Tableau 1 : Formulation des coulis de ciment avec particules de STDVB

Coulis n°	STDVB		Dispersant gps	Retardateur gps	ρ g/cm ³	Porosité du coulis ϕ
	%bwoc	%vol				
A1	27,8	24,8	0,012	0,06	1,666	45 %
A2	50,9	30,0	0,014	/	1,450	50 %

- bwoc est l'abréviation de « by weight of cement » par poids de ciment;
 - %vol correspond au volume de particules flexibles dans le coulis (phases aqueuse et solide)
- 5 • gps est l'abréviation de "gallon par sack", soit 3,78541 litres pour un sac de 42,637 kg de ciment, autrement dit, 1gps= 0,0888 l d'additif par kg de ciment Portland.

La rhéologie du coulis de ciment ainsi que l'eau libre sont mesurées selon la procédure recommandée par API 10 (American Petroleum Institute). On mesure à la température du laboratoire, la rhéologie immédiatement après le mélange et la rhéologie après 20 minutes de conditionnement en température. Les résultats sont donnés dans le Tableau 2. La rhéologie d'un coulis est caractérisée par sa viscosité plastique PV (en cP ou mPa.s), le facteur de conversion étant égal à 1) et le seuil de cisaillement ou Ty (donné en lbf/100ft², la conversion en Pascal s'obtenant en multipliant par 0,478803), en considérant que le coulis est un fluide de Bingham.

Tableau 2 : Rhéologie et eau libre pour les systèmes avec les particules de STDVB

Formulation	Rhéologie après mélange à la température du laboratoire		Rhéologie après conditionnement à 76,6°C		Eau libre après 2 heures (ml)
	PV (mPa.s)	Ty (lbf/100ft ²)	PV (mPa.s)	Ty (lbf/100ft ²)	
A1	35,4	3,0	66,4	7,2	2
A2	24,5	4,1	40,7	20,3	0

15

Le développement de la résistance à la compression au cours du durcissement du ciment est évalué par mesures ultrasons « UCA » (Ultrasonic Cement Analyser). Ces mesures permettent de déterminer le temps de prise nécessaire pour l'obtention d'une résistance donnée (0,34 MPa- 50 psi et 3,4 MPa=500 psi) et la résistance à la compression Rt obtenue après un temps donné (72 heures), sous une pression de 3000 psi (20,7 MPa).

20

Tableau 3 : UCA et temps de prise à T= 76,6°C pour les systèmes avec les particules de STDVB

N	Temps pour obtenir 0,34 MPa à T (min)	Temps pour obtenir 3,4 MPa à T (min)	Résistance à la compression après 72 heures (psi)	Temps de prise (min)
A1	970	1088	3000	270
A2	171	383	1167	210

Exemple 2 : Formulations de coulis de ciment avec les particules de polyamides

Les coulis de ciment sont composés principalement de ciment Portland Dyckerhoff North classe G, de particules de polyamides, d'eau, d'un dispersant, d'un retardateur et d'un anti-mousse.

- 5 Plusieurs polyamides ont été testés : Nylon 6, Nylon 12 et un polyamide 11 dont les principales caractéristiques sont résumées dans le tableau 4.

Tableau 4 : Caractéristiques des Polyamides testés

Source	Fournisseur	Nom du produit	Polyamide	Granulométrie Moyenne (µm)	ρ (g/cm ³)
1	Goodfellow	AM306015	Nylon 6	350	1,13
2	Goodfellow	AM306010	Nylon 6	15-20	1,13
3	Elf Atochem	Rilsan	11	100	1,0
4	Huls	Vestosint 1111	Nylon 12	100	1,06

- 10 Les formulations et les propriétés du coulis de ciment sont données dans les tableaux 5 à 9, elles sont toutes formulées à une même température (76,7° C -170°F), une seule masse volumique de coulis (14 ppg) et différentes granulométries ont été étudiées. Le dispersant utilisé est un polynaphtalène sulfonate, le retardateur est un lignosulfonate. Les particules fines utilisées pour l'essai B2 sont des cendres volantes filtrées dont une description détaillée est donnée dans le brevet français 96 1176. L'oxyde de magnésium ajouté pour l'essai B5 joue le rôle d'un agent
- 15 d'expansion.

Tableau 5 : Coulis de ciment avec des particules de polyamide - Liste des formulations

N	Description fraction solide	Source polyamide
B1	Mélange bimodal: ciment + polyamide	1
B2	Mélange trimodal ciment + polyamide + particules fines	1
B3	Mélange trimodal ciment + nylon 350 µm+ nylon 15-20 µm	1 et 2
B4	Mélange bimodal: ciment + polyamide	3
B5	Mélange bimodal: ciment + polyamide + oxyde de magnésium	1
B6	Mélange bimodal: ciment + polyamide	4

A noter qu'il n'a pas été possible de préparer un coulis avec la seule source 2, le coulis étant trop visqueux même avec une faible concentration en particules de renforcement.

Tableau 6 : Formulation des coulis de ciment avec particules de polyamide

	Polyamides %bwoc %vol		Fine %bvob	Dispersant gps	Retardateur gps	Antimousse gps	ρ g/cm ³	ϕ
B1	29,4	24,8	/	/	0,097	/	1,67	45%
B2	22,8	19,3	10	0,026	0,051	0,037	1,75	45%
B3	22,8	24,8	10	0,018	0,073	/	1,67	45%
B4	17,8	16,8	/	/	0,066	0,033	1,67	52%
B6	18,1	16,7	/	/	0,067	0,033	1,67	52%

Tableau 7 : Formulation des coulis de ciment avec particules de polyamide et agent d'expansion

	Polyamides %bwoc	Agent d'expansion %bwoc	Dispersant gps	Retardateur gps	Antimousse gps	Agent extension gps	ρ g/cm ³	ϕ
B5	24,9 (22,6% vol)	5	0,059	0,176	0,035	0,106	1,77	45%

5 Tableau 8 : Rhéologie et eau libre pour les systèmes avec les particules de polyamide

Formulation	Rhéologie après mélange à la température du laboratoire		Rhéologie après conditionnement à 76,6°C		Eau libre après 2 heures (ml)
	PV (mPa.s)	Ty (lbf/100ft ²)	PV (mPa.s)	Ty (lbf/100ft ²)	
B1	156,2	1,0	118,9	17,0	1,5
B2	203,9	26,6	215,4	35,4	2,0
B3	475,8	13,6	294,6	26,5	0
B4	47,7	4,4	34,4	30,2	3,0
B5	230,5	1,0	48,9	26,4	0,5
B6	48,6	4,6	44,1	24,3	3

Tableau 9 : UCA et temps de prise à 76,7° C (170°F) pour les systèmes avec les particules de polyamide

Formulation	Temps pour obtenir 0,34 MPa à T (min)	Temps pour obtenir 3,4MPa à T (min)	Résistance à la compression après 72 heures (psi)	Temps de prise (min)
B1	1695	1916	1500	348
B2	525	585	2377	221
B3	580	699	1703	170
B4	708	827	1829	205
B5	661	738	2167	263

Exemple 3 : Formulations de coulis de ciment avec les particules de polypropylène

Les coulis de ciment sont composés de ciment Portland Dyckerhoff North classe G, de particules de polypropylène, d'eau, d'un dispersant, d'un retardateur et d'un anti-mousse. Le polypropylène utilisé dans cet exemple est produit par la société ICO Polymer sous la dénomination ICORENE 9013 P. Sa masse volumique est de 0,905 g/cm³. Sa spécification initiale en terme de granulométrie est telle qu'au plus 5% des particules ont une taille supérieure à 800µm, 30% une taille supérieure à 500µm et moins de 15% une taille inférieure à 200µm. Pour ces tests, on a de plus tamisé les particules à 300µm. Le polypropylène de la société Solvay référencé comme ELTEX P HV001PF a été également testé mais il a été trouvé difficile à mixer et à optimiser notamment dans le cas de nos systèmes bimodaux. Ceci peut s'expliquer par sa très large spécifications en terme de granulométrie puisqu'il couvre la gamme 30 -1500 µm; cet effet étant renforcé par la faible masse volumique du polypropylène.

Les formulations et les propriétés du coulis de ciment sont données dans les tableaux 10 à 12, elles sont toutes optimisées à une même température (76,7° C -170°F) , une masse volumique de coulis de ciment a été sélectionnée (14 ppg). Le dispersant utilisé est un polynaphtalène sulfonate, le retardateur est lignosulfonate. La formulation 1 est constituée d'un mélange bimodal (ciment + particules de polypropylène) la formulation 2 est composée d'un mélange trimodal (ciment + particules de polypropylène + particules fines).

Tableau 10 : Formulation des coulis de ciment avec les particules de polypropylène

N	Polypropylène		Fine	Dispersant	Retardateur	Antimousse	ρ g/cm ³	ϕ
	%bwoc	%vol	%bvob	gps	gps	gps		
C1	19,4	19,4	0	0,022	0,045	0,030	1,67	45%
C2	23,9	23,9	10	0,059	0,046	0,039	1,65	42%

- %bvob est l'abréviation de « by weight of blend », et est la proportion de particules fines dans le mélange de particules solides ciment, particules flexibles, fines.

Tableau 11 : Rhéologie et eau libre pour les systèmes avec les particules de polypropylène

Formulation	Rhéologie après mélange à la température du laboratoire		Rhéologie après conditionnement à 76,6°C		Eau libre après 2 heures (ml)
	PV (mPa.s)	Ty (lbf/100ft ²)	PV (mPa.s)	Ty (lbf/100ft ²)	
C1	175	6,1	228	13,1	1,5
C2	387	1,9	332	18,8	0,1

Tableau 12 : UCA et temps de prise à 76,7° C (170°F) pour les systèmes avec les particules de polypropylène

Formulation	Temps pour obtenir 0,34 MPa à T (min)	Temps pour obtenir 3,4 MPa à T (min)	Résistance à la compression après 72 heures (psi)	Temps de prise (min)
C1	580	665	1911	173
C2	863	973	2089	369

Exemple 4 : Formulations de coulis de ciment avec les particules de SBR

- 5 Les coulis de ciment sont composés de ciment Portland Dyckerhoff North classe G, de particules SBR, d'eau d'un dispersant et d'un retardateur. Les formulations et les propriétés du coulis de ciment sont données dans les tableaux 13 à 15, elles sont toutes optimisées à une même température (76,7° C -170°F), une masse volumique de coulis de ciment a été sélectionnée (14 ppg). Le dispersant utilisé est un polynaphtalène sulfonate, le retardateur est un lignosulfonate.
- 10 Deux granulométries différentes sont testées: 500 µm pour la formulation N1 et 200 µm pour la formulation N2.

Tableau 13 : Formulation des coulis de ciment avec particules SBR

	SBR %bwoc	%vol	Dispersant gps	Retardateur gps	ρ g/cm ³	Porosité du coulis %
D1	30,6	24,8	0,037	0,025	1,69	45
D2	20,5	16,8	0,017	0,023	1,70	52

Tableau 14 : Rhéologie et eau libre pour les systèmes avec les particules SBR

Formulation	Rhéologie après mélange à la température du laboratoire		Rhéologie après conditionnement à 76,6°C		Eau libre après 2 heures (ml)
	PV (mPa.s)	Ty (lbf/100ft ²)	PV (mPa.s)	Ty (lbf/100ft ²)	
1	156,7	5,0	185,5	17,1	0
2	69,4	1,8	84,3	29,5	1,5

15

Tableau 15 : UCA et temps de prise à 76,7° C (170°F) pour les systèmes avec les particules SBR

Formulation	Temps pour obtenir 0,34 MPa à T (min)	Temps pour obtenir 3,4 MPa à T (min)	Résistance à la compression après 72 heures (psi)	Temps de prise (min)
1	373	478	1535	130
2	291	492	1209	200

Exemple 5 : Formulations optimisées avec des particules polyéthylène

Les coulis de ciment sont composés de ciment Portland Dyckerhoff North classe G, de particules de polyéthylène, d'eau, d'un dispersant, d'un retardateur et d'un anti-mousse. Les formulations et les propriétés du coulis de ciment sont données dans les tableaux 16 à 18, elles sont toutes optimisées à une même température (76,7° C -170°F), une masse volumique de coulis de ciment a été sélectionnée (14 ppg). Le dispersant utilisé est un polynaphtalène sulfonate.

La formulation 1 contient de la poudre broyée de Polyéthylène haute densité de BP Chemicals commercialisée sous le nom de RIGIDEX HD 3840-2WA. Sa masse volumique est égale à 0,94 g/cm³ et la granulométrie est inférieure à 500 µm. La formulation 2 contient également de la poudre de polyéthylène de masse volumique 0,96 g/cm³ avec une granulométrie inférieure à 500 µm mais c'est un produit de recyclage.

Tableau 16 : Formulation des coulis de ciment avec des particules de polyéthylène

	Polyéthylène %bwoc %vol		Anti-mousse	Dispersant (gps)	Retardateur	ρ g/cm ³	Porosité du coulis
E1	24,4	24,7	0,035	/	0,094	1,63	45%
E2	25,0	24,7	0,038	0,035	0,047	1,64	45%

Tableau 17 : Rhéologie et eau libre pour les systèmes avec des particules de polyéthylène

Formulation	Rhéologie après mélange à la température du laboratoire		Rhéologie après conditionnement à 76,6°C		Eau libre après 2 heures (ml)
	PV (mPa.s)	Ty (lbf/100ft ²)	PV (mPa.s)	Ty (lbf/100ft ²)	
E1	84,4	3,7	147,8	46,6	3
E2	82,9	5,1	54,7	7,5	

Tableau 18 : UCA et temps de prise à 76,7° C (170°F) pour les systèmes avec les particules de polyéthylène

Formulation	Temps pour obtenir 0,34 MPa à T (min)	Temps pour obtenir 3,4 MPa à T (min)	Résistance à la compression après 72 heures (psi)	Temps de prise (min)
E1	784	871	2315	187
E2	291	492	1209	200

Exemple 6 : Propriétés mécaniques de flexion et de compression

Les propriétés mécaniques de flexion et de compression sont mesurées sur les coulis de ciments qui contiennent des particules flexibles. Les formulations exactes sont données dans les exemples précédents 1 à 6.

- 5 L'influence des particules flexibles sur les propriétés mécaniques du ciment pris est étudiée sur des systèmes placés plusieurs jours en pression et en température dans des chambres haute pression et haute température pour simuler les conditions rencontrées dans un puits de pétrole.

- Les essais de flexion sont effectués sur des prismes 3 cm x 3 cm x 12 cm obtenus à partir des laitiers de ciment placés à 76,7° C (170°F) et 20,7 MPa (3000 psi) pendant plusieurs jours. Les
10 essais de compression sont réalisés sur des cubes de 5 cm d'arêtes (2 inch) obtenus après plusieurs jours à 76,7° C (170°F) et à 20,7 MPa (3000 psi).

En outre à titre de comparaison aux formulations précédentes sont ajoutées des systèmes sans particules flexibles dont les formulations sont précisées dans les tableaux 19 et 20 :

- un 'système' NET ayant une masse volumique de 1,89 g/cm³ (15,8 ppg) avec pour seul
15 additif 0,03 gps d'anti-mousse (S1),
- un système à 1,67g/cm³ (14 ppg) étendu avec de la bentonite (S2),
- un système à 1,44g/cm³ (12 ppg) étendu avec du silicate de sodium (S3).

Tableau 19 : Formulation des coulis de ciment sans particules flexibles

N	Extendeur %bwoc	Retardateur gps	Anti-mousse gps	ρ (g/cm ³)	Porosité du coulis %
S1	0	/	0,03	1,89	58
S2	4	0,08	0,03	1,68	68
S3	1,7	/	0,03	1,44	79

20 Tableau 20 : Rhéologie et eau libre pour les systèmes sans particules flexibles

Formulation	Rhéologie après mélange à la température du laboratoire		Rhéologie après conditionnement à 76,6°C		Eau libre après 2 heures (ml)
	PV (mPa.s)	Ty (lbf/100ft ²)	PV (mPa.s)	Ty (lbf/100ft ²)	
S1	30,8	23,3	/	/	3,5
S2	12,7	3,5	11,2	26,7	3
S3	9,2	9,9	8,5	8,5	0

Les résultats sont présentés dans les tableaux 21 et 22. Le tableau 21 concerne la résistance en flexion (module de rupture M_r et le module de Young en flexion E_f). Il indique également le nombre de jours de cure en pression et en température. Le tableau 22 présente les résistances en compression (résistance à la compression C_s et le module de Young en compression E_c).

- 5 La résistance en flexion est plus simple à mesurer que la résistance à la traction. Empiriquement il est estimé que la résistance en flexion est deux fois plus grande que la résistance en traction.

Des essais en flexion et en compression est calculée une quantité d'énergie dégagée à la rupture (obtenue par intégration de la courbe charge - déplacement, pour un déplacement compris entre 0 et le déplacement maximum de la charge (correspondant à la rupture).

- 10 Chaque propriété est représentée en fonction de la concentration en particules flexibles exprimée en % volumique (Figures 1-6).

Les résultats obtenus sur les particules flexibles montrent que, à masses volumiques égales, l'ajout de particules conduit simultanément à :

- une diminution du module de rupture (Figure 1) ;
- 15 • une diminution du module de Young en flexion (Figure 2), mais cette tendance n'est pas si claire pour les particules de polyamide ou de STDVB, la même remarque s'applique pour le module de Young en compression (Figure 5);
- une diminution de l'énergie en flexion pour le STDVB (Figure 3);
- une diminution de la résistance à la compression pour les particules de SBR, le contraire
- 20 pour les polyamides et ce quel que soit le mélange ou la granulométrie. Pour le polypropylène différents effets sont observés : le système bimodal décroît légèrement la résistance en compression alors que le système trimodal améliore la résistance à la compression ; le STDVB améliore la résistance à la compression pour 25 % vol (Figure 4).

Tableau 21 : Résultats de flexion avec des particules flexibles

Particules	Formulation	Nombre de jours	Mr (MPa)	Ef (MPa)	Mr/Ef (x 1000)	Energie (J)
Sans	S1	5	8,47	5021,6	1,69	0,0706
Sans	S2	5	6,69	3758,8	1,81	0,0437
Sans	S3	3	1,19	504,2	2,37	0,0101
STDVB	A1	3	5,04	3595,0	1,44	0,0285
STDVB	A2	5	2,20	1338,6	1,68	0,0142
Polyamide	B1	5	5,60	2580,0	2,18	0,0490
Polyamide	B2	4	5,57	3377,5	1,65	0,0386
Polyamide	B3	3	6,13	3852,4	1,59	0,0397
Polyamide	B4	5	5,67	2813,4	2,04	0,0450
Polyamide	B5	4	4,75	3320,9	1,43	0,0288
Polypropylène	C1	5	4,53	2941,2	1,55	0,0296
Polypropylène	C2	5	5,25	3019,6	1,75	0,0389
SBR	D1	3	3,41	1674,6	2,10	0,0285
SBR	D2	3	4,12	2085,8	2,00	0,0326
Polyéthylène	E1	4	4,21	2066,5	2,07	0,0343
Polyéthylène	E2	3	4,22	2481,8	1,74	0,0305

Tableau 22 : Résultats de compression avec des particules flexibles

Particules	Formulation	CS (MPa)	Ec (MPa)	CS/Ec (x 1000)	Energie (J)
Sans	S1	36,6	6257,3	5,85	16,22
Sans	S2	22,9	3341,8	6,88	12,97
Sans	S3	3,2	519,6	6,24	1,88
STDVB	A1	33,5	4880,7	6,88	18,84
STDVB	A2	13,3	2093,3	6,39	6,23
Polyamide	B1	27,9	3898,7	7,15	23,83
Polyamide	B2	27,9	4391,6	6,37	18,32
Polyamide	B3	30,7	4117,7	7,46	24,55
Polyamide	B4	32,5	4295,7	7,59	22,01
Polyamide	B5	26,4	4080,1	6,49	19,61
Polypropylène	C1	21,6	3977,2	5,49	14,28
Polypropylène	C2	26,3	3904,2	6,77	18,49
SBR	D1	10,11	1614,59	6,38	5,50
SBR	D2	14,52	2659,14	5,50	7,19
Polyéthylène	E1	22,89	2863,17	8,01	20,65
Polyéthylène	E2	20,30	2688,19	7,58	19,53

Pour comparer ces différents systèmes, il a été défini un critère de flexibilité (MT): un ciment est considéré meilleur si son rapport entre le module de rupture en flexion et le module de Young en flexion est plus élevée.

5 Ce critère de flexibilité peut être par exemple visualisé par la figure 6 ou la résistance à la traction du ciment est portée en fonction du module de Young en flexion du ciment. La figure 6 est obtenue pour la géométrie suivante du tubage: diamètre externe 21,6 cm (8 1/2") , diamètre intérieur 17,8 cm (7") le grade est égal à 52 kg/m (35 lb/ft). L'augmentation de la pression dans le puits est supposée égale à 34,5 MPa (5000 psi).

10 Sur cette figure la condition minimum requise est tracée pour trois types de roches (roche dure, roche moyenne et roche peu consolidée). Chaque courbe ainsi obtenue définit la condition requise au minimum pour obtenir une bonne résistance du ciment pour la géométrie et l'augmentation de pression choisies dans cet exemple. Pour une roche donnée, un ciment est dit satisfaisant si ces caractéristiques (résistance à la traction et module de Young en flexion) le place au dessus de la courbe.

15 Il apparaît que les différentes formulations répondent au critère de flexibilité. Cependant ces tendances sont directement liées à la diminution de la masse volumique résultant de l'augmentation de la concentration en particules flexibles et donc à la porosité du système. Donc des mesures de porosité ont été effectuées et seront développées dans l'exemple suivant.

20 Exemple 7 : Mesure de porosité

La porosité des différentes éprouvettes de ciment obtenues après plusieurs jours de cure à 76,7° C (170° F) et sous 20,7 MPa (3000 psi) est mesurée sur les différentes formulations.

Le principe de la mesure de la porosité est le suivant. Des cylindres de 1/2 inch de diamètres et de 1 cm de long sont carottés dans l'échantillon de ciment durci pris en température et en pression.

25 Ils sont séchés deux semaines en lyophilisateur et pendant ce temps la perte de masse est étudiée en fonction du temps. Quand l'échantillon est sec (ce qui correspond à une masse stable dans le temps), le volume réel ou le volume du squelette V_s est mesuré en utilisant un pycnomètre à hélium, le volume moyen V_b est obtenu par les dimensions extérieurs du cylindre.

La différence des deux volumes ($V_b - V_s$) donne le volume de vide et donc la porosité Φ du matériau accessible par l'hélium.

La porosité Φ du laitier est le % volumique d'eau et d'additifs liquides dans la formulation. Pour chaque formulation est calculée un pourcentage volumique de particule flexible, la porosité Φ effective est définie comme la somme de la porosité du ciment durci et du pourcentage volumique de particules flexibles.

Les résultats sont donnés dans le tableau 23. Il est observé que le module de Young en flexion décroît quasi linéairement en fonction de la porosité effective avec un seuil de saturation après 70 % de porosité (Figure 7). La même remarque s'applique pour le module de rupture en flexion (Figure 8).

En conclusion il apparaît que les particules flexibles permettent de diminuer la masse volumique du laitier et donc de jouer sur la flexibilité du système au second ordre. Au premier ordre les particules flexibles n'améliorent pas les propriétés mécaniques mentionnées ci-dessus des ciments.

15 **Tableau 23 : Résultats de porosité**

Particules flexibles	N	Φ laitier (1) %	Φ matériau (2) %	Vol, de particule (3) %	Φ effective (2)+(3) %
Sans	S1	60	36,9	0	36,9
Sans	S2	68	45,7	0	45,7
Sans	S3	79	65,5	0	65,5
STDVB	A1	45	23,6	24,8	48,4
STDVB	A2	50	36,6	30,0	66,6
Polyamide	B1	45	28,3	24,8	53,1
Polyamide	B2	45	29,6	19,3	48,9
Polyamide	B5	45	27,7	22,6	50,30

Exemple 8 : Mesure du coefficient de Poisson

Des mesures de coefficient de Poisson sont réalisées sur différentes formulations avec des particules flexibles pour évaluer la compressibilité de ces systèmes. La composition des différentes formulations est donnée dans les exemples précédents.

Lorsqu'un échantillon de ciment est soumis à un effort normal de compression, tout en restant dans le domaine élastique du matériau, les fibres longitudinales de l'échantillon subissent un raccourcissement qui dépend du module de Young du matériau (ainsi que de la contrainte appliquée et de la géométrie de l'échantillon). Simultanément, la dimension transversale de l'échantillon subit un allongement. Le rapport de la déformation transversale (variation relative de la dimension transversale) par la déformation longitudinale (variation relative longitudinale) est un coefficient sans dimension, appelé coefficient de Poisson.

Dans nos essais, la vitesse de mise en charge est de 1 kN / min, les échantillons sont cylindriques, avec un diamètre de 30 mm et une hauteur de 60 mm. La mesure de déformation longitudinale est effectuée à l'aide de capteurs de déplacement de type LVDT, la mesure de déformation transversale est effectuée par un capteur à jauges d'extensométrie.

Les échantillons sont placés dans une enceinte remplie d'eau pendant plusieurs jour à 76,7° C (170°F) et sous 3000 psi. Ce sont les mêmes conditions de vieillissement que celles utilisées pour préparer les échantillons pour les mesures de flexion par exemple. Après la cure, les échantillons sont maintenus immergés en permanence et sont simplement égouttés avant d'effectuer les essais mécaniques qui sont donc réalisées sur des échantillons humides.

Les résultats sont résumés dans le tableau 24 et montrent que l'addition de particules flexibles conduit bien à une augmentation du coefficient de Poisson du ciment durci, et de ce fait, à une diminution de la compressibilité du ciment durci. En raison de cette moindre compressibilité, le ciment renforcé par les particules flexibles va mieux répartir les efforts latéraux ou mieux distribuer les efforts en réponse à une contrainte de compression ce qui est très favorable à une bonne isolation de zone.

Tableau 24 : Résultats de coefficient de Poisson

Particules	N	$\rho(\text{g/cm}^3)$	ν
sans	S1	1,89	0,15
sans	S2	1,67	0,17
STDVB	A1	1,67	0,21
Polyamide	B1	1,67	0,20
Polyamide	B2	1,67	0,22
Polyamide	B3	1,67	0,21
Polyamide	B5	1,67	0,19
Polypropylène	C2	1,67	0,22

Exemple 9 : Mesures de perméabilité

Des éprouvettes de ciment sont générées en pression (20,7MPa -3000 psi) et en température (76,7° C) dans les mêmes conditions que celles utilisées lors des essais en flexion ou en compression et pendant une durée égale. Le matériau durci ainsi obtenu est carotté aux dimensions suivantes: diamètre de 51.4 mm et longueur 25 mm.

L'échantillon humide est placé dans une cellule de type Hassler qui permet d'appliquer une pression de confinement de 10 à 100 bar sur l'échantillon. Un faible débit constant d'eau (dans la gamme 0.005 ml/min à 1 ml/min) est envoyé à travers l'échantillon au moyen d'une pompe chromatographique. La pression différentielle de part et d'autre de l'échantillon est mesurée et enregistrée. La valeur retenue est celle correspondant à l'équilibre.

La perméabilité K en milliDarcy est calculée à partir de la loi de Darcy: $K = 14\,700 \frac{Q\mu L}{AP}$ où Q est le débit exprimé en ml/s, μ la viscosité de l'eau en cP, L la longueur de l'échantillon en cm, A la surface de l'échantillon en cm² et P la pression différentielle en psi

Les résultats relatifs à différentes formulations sont reportés dans le tableau 25 et montrent que, à masse volumique constante, l'ajout de particules flexibles diminuent la perméabilité du ciment.

Tableau 25 : Résultats de perméabilité

Particule		ρ g/cm ³	particules flexible %bwoc	Perméabilité à l'eau mD
Sans	S1	1,89	0	0,001
Sans	S2	1,67	0	0,008
Sans	S3	1,44	0	0,138
STDVB	A2	1,44	50,9	0,031
Polyamide	C1	1,67	29,4	0,001

Exemple 10 : Tests d'Impacts

Des tests d'impact sont réalisés sur des éprouvettes de ciment. Ces tests consistent à laisser tomber un projectile d'une hauteur d'1 mètre sur des disques de ciment pris. Les disques sont circulaires de diamètre 70 mm et d'épaisseur 10 mm. La charge dynamique est mesurée et enregistrée en fonction du temps.

Le ciment sans particules flexibles a un comportement de matériau fragile et l'énergie absorbée par l'éprouvette est estimée inférieure à 10 Joules. L'énergie absorbée par des ciments formulés avec particules flexibles est nettement améliorée comme le montre le tableau 26.

Tableau 26 : Résultats d'impact avec particules flexibles

Particule		ρ g/cm ³	Particules flexibles % bwoc	Energie (J)
Sans	S1	1,89	0	7,4
Sans	S3	1,44	0	4,0
STDVB	A1	1,67	27,8	23,4

- 5 Ce bon comportement au choc est tout particulièrement intéressant pour la cimentation des puits multilatéraux.

Exemple 11 : Mesure de l'expansion

- 10 L'expansion linéaire des coulis de ciment lors de leur prise en température simulant les conditions du puits est mesurée dans un moule annulaire d'expansion. Ce moule est constitué par deux anneaux concentriques, ayant respectivement un diamètre de 51 mm et 89 mm, placés entre deux disques plats distants de 22 mm. L'anneau extérieur est fendu dans le sens de la hauteur et comporte deux repères situés de part et d'autre de la fente qui permettent de mesurer la distance lors de l'expansion du ciment. Le coulis de ciment à étudier est versé dans le moule,
- 15 le moule est ensuite placé dans un bain à eau thermostaté à 76,7° C (170°F). Le laitier reste en contact avec l'eau pendant tout le test.

Les résultats d'expansion sont présentés dans le Tableau 27 et montrent qu'un laitier contenant des particules flexibles présentent des propriétés d'expansion.

Tableau 27 : Résultats d'expansion

Particule flexible		Particule % bwoc	Expansion linéaire % après 1 jours	Expansion linéaire % après 2 jours	Expansion linéaire % après 7 jours
Sans	S2	0	≤0	≤0	≤0
Polyamide	B1	29,4	0,02	/	0,16
Polyamide	B5	24,9	0,11	0,13	0,3
ST DVB	A1	27,8	0,01	0,08	0,09

Le comportement d'expansion est tout particulièrement intéressant pour la prévention d'un décollement entre le tubage et le ciment, et entre le ciment et la formation. Ce comportement est d'autant plus intéressant que le ciment est flexible et donc se trouvera confiné par la roche.

Revendications

1. Composition de cimentation pour puits pétrolier ou analogues comportant un liant hydraulique et des particules de renforcement constitué par un matériau flexible, peu compressible et dont la granulométrie moyenne est inférieure à 500 μ m.
- 5 2. Composition de cimentation selon la revendication 1, caractérisé en ce que le module de Young du matériau constituant les particules de renforcement est inférieur à 5000 MPa, de préférence inférieur à 3000 MPa, et de préférence encore inférieur à 2000 MPa.
3. Composition de cimentation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le coefficient de Poisson du matériau constituant les particules de renforcement est
10 supérieur à 0,3.
4. Composition de cimentation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que lesdites particules de renforcement ont une masse volumique inférieure à 1,5 g/cm³, de préférence inférieure à 1,2 g/cm³.
5. Composition de cimentation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce
15 que les particules de renforcement ont une taille moyenne comprise entre 80 μ m et 500 μ m, de préférence entre 100 et 400 μ m.
6. Composition de cimentation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les particules de renforcement sont dans un matériau choisi parmi le polyamide, le polypropylène, le polyéthylène, le styrène butadiène et le styrène divinylbenzène.
- 20 7. Composition de cimentation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le volume des particules de renforcement représente entre 5 et 40% du volume total du coulis de cimentation.
8. Composition de cimentation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce
25 qu'elle comporte en outre un ou plusieurs additifs du type agent de suspension, dispersants, anti-mousse, retardateurs, accélérateurs de prise du ciment, agents de contrôle du filtrat, agent de contrôle de la migration des gaz, agent d'expansion.

9. Application des compositions de cimentation selon l'une des revendications 1 à 6 à la cimentation de zones soumises à des contraintes dynamiques extrêmes comme les zones de perforation et les jonctions des branches d'un puits multilatéral.
 10. Application des compositions de cimentation selon l'une des revendications 1 à 6 à la constitution de bouchons de ciment.
- 5

1/4

FIGURE 1

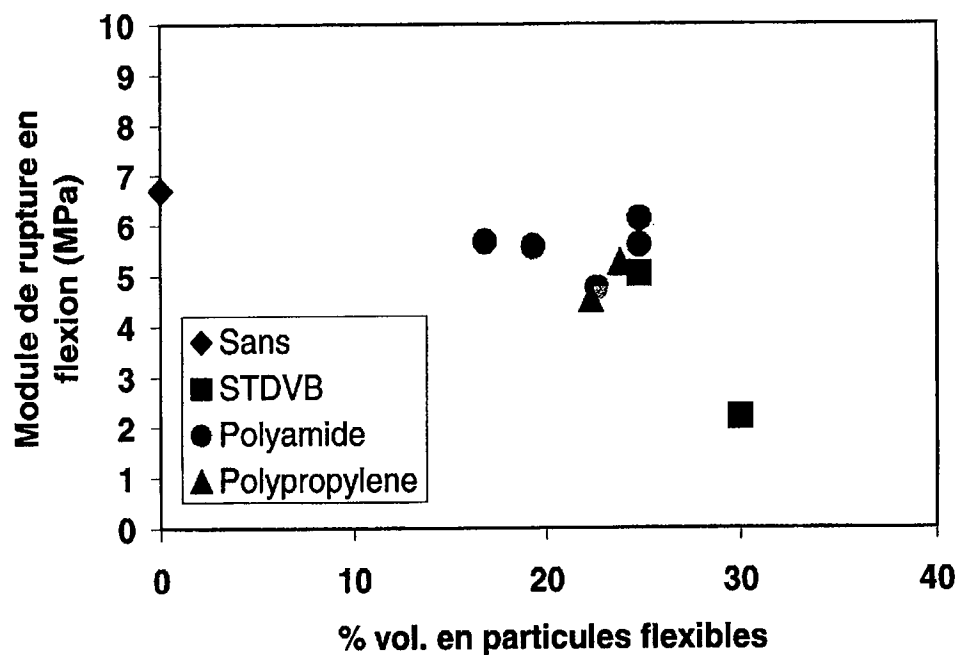
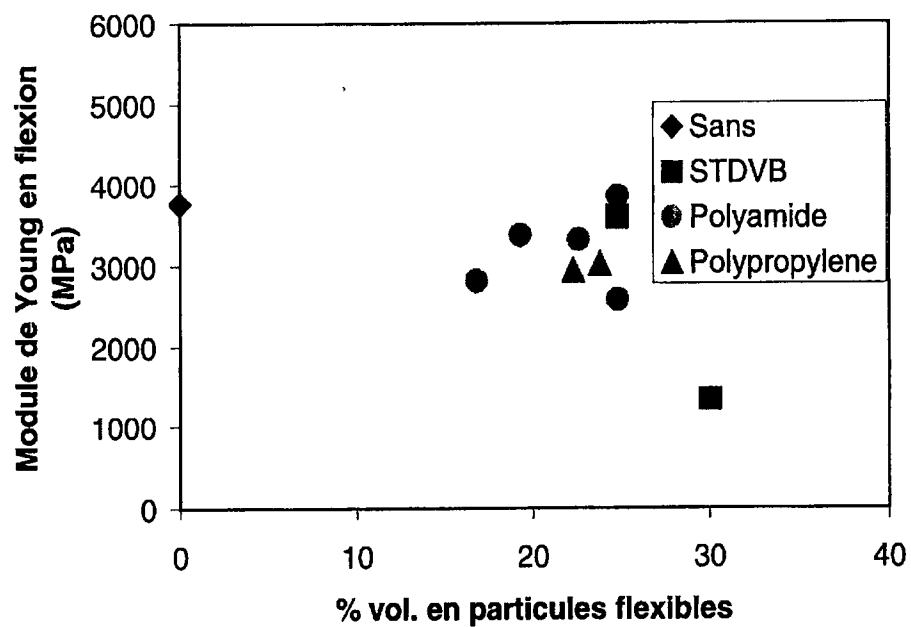


FIGURE 2



2/4

FIGURE 3

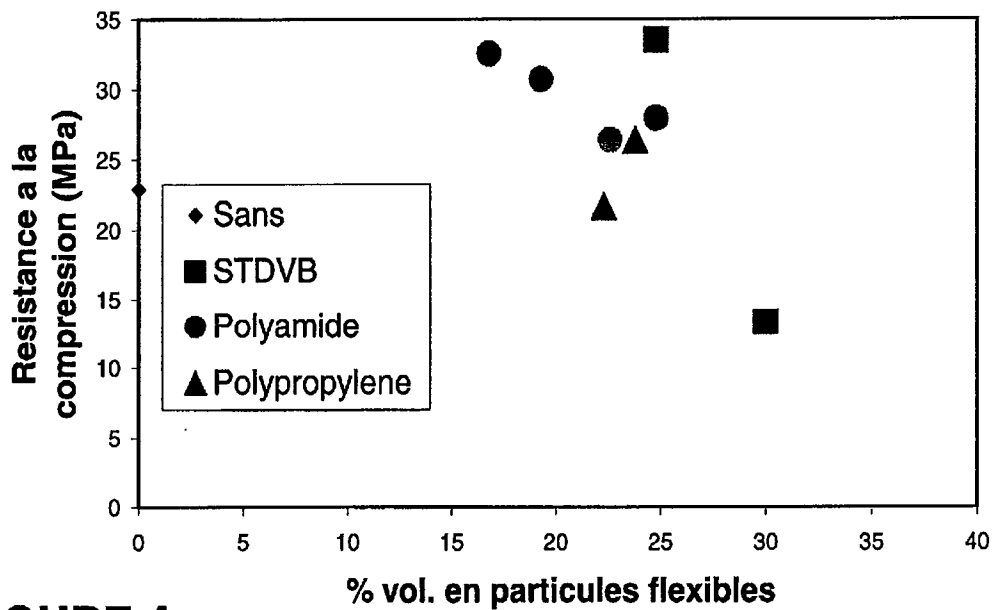
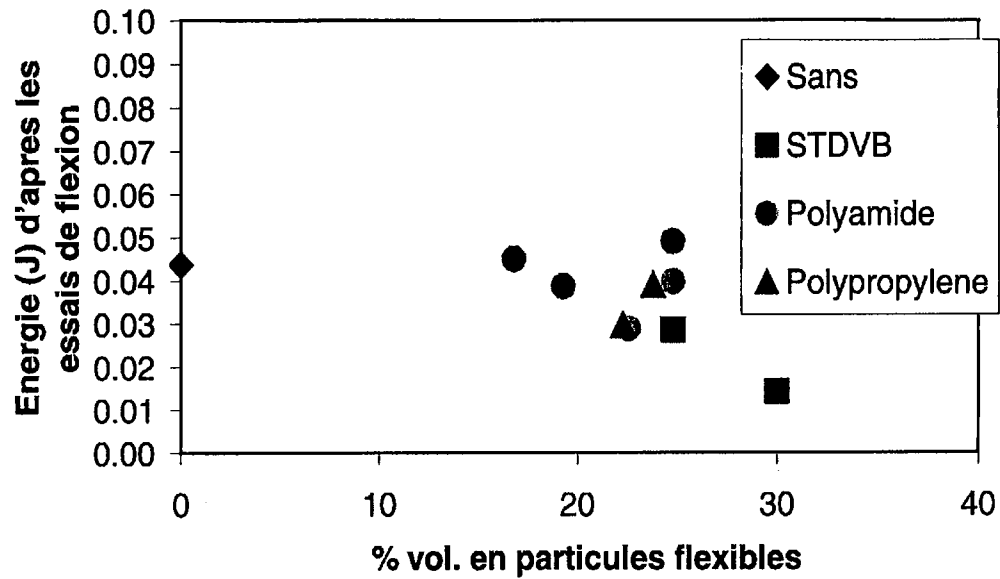


FIGURE 4

3/4

FIGURE 5

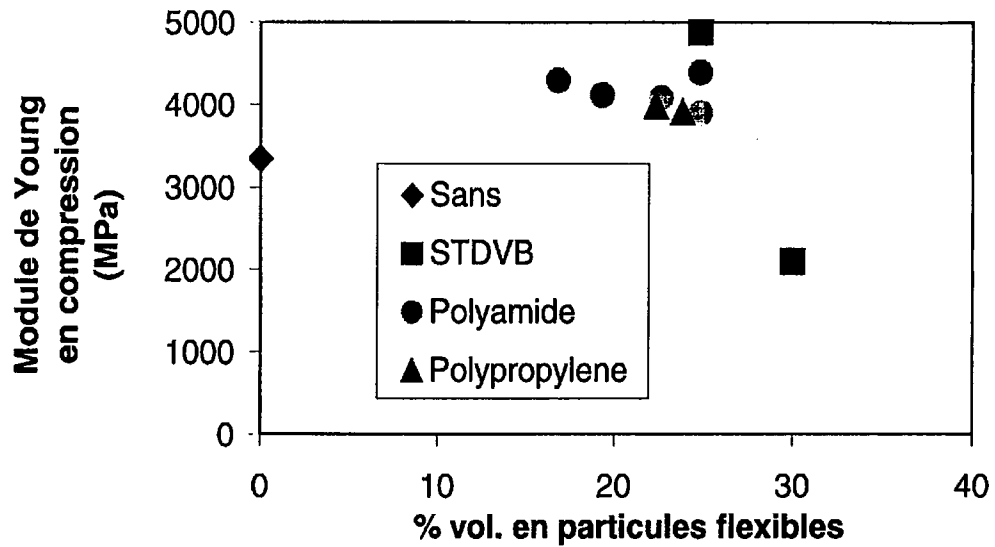
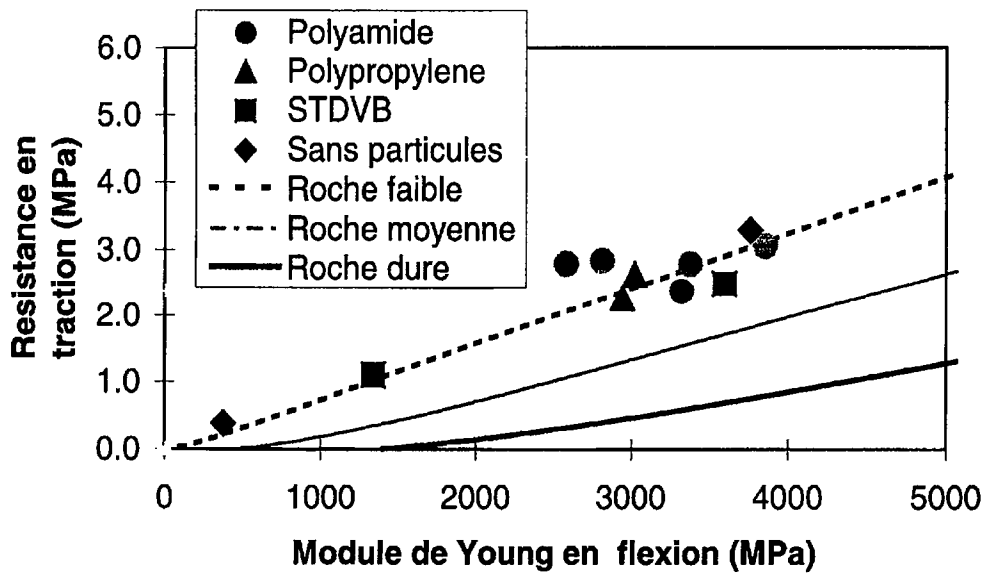
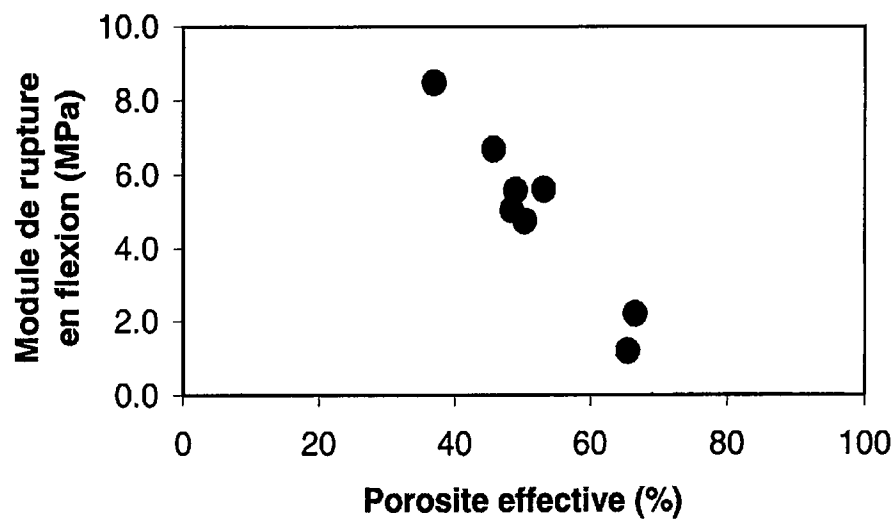
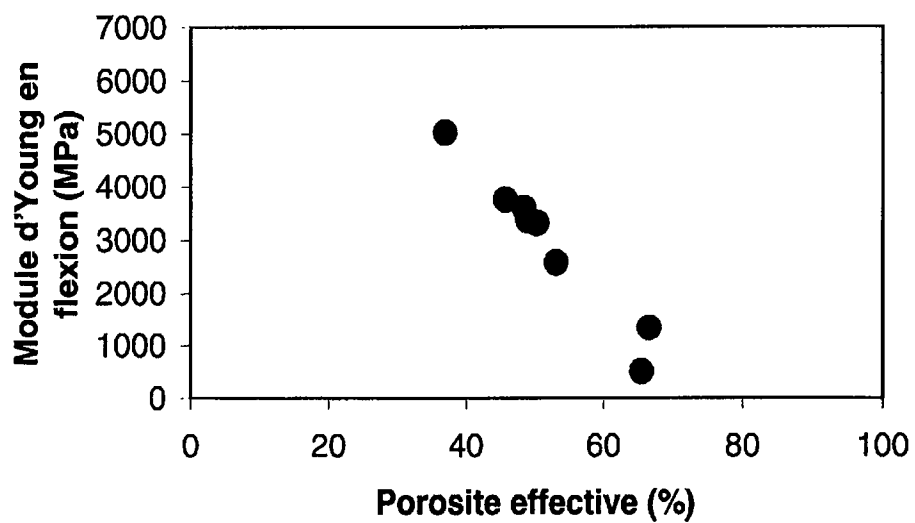


FIGURE 6



4/4

FIGURE 7**FIGURE 8**

REPUBLIQUE FRANÇAISE

2787441

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE**
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 566209
FR 9816104

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A, D	US 5 779 787 A (MORGAN RICKEY L ET AL) 14 juillet 1998 (1998-07-14) ---	1, 7-9
A	EP 0 566 012 A (SICOWA VERFAHRENSTECH) 20 octobre 1993 (1993-10-20) ---	1, 6, 8, 9
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 108, no. 4, 25 janvier 1988 (1988-01-25) Columbus, Ohio, US; abstract no. 26310z, RAKHMATULLIN, T.K. ET AL : "Cementing of deep wells associated with absorbing strata" XP000158307 * abrégé * & RAZVED. OKHR. NEDR, no. 7, 1987, pages 34-37, USSR -----	1, 7, 8
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. CL. 6)
		C04B C09K E21B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
26 août 1999		Theodoridou, E
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1
EPO FORM 1503 03.82 (P4/C13)